(11) Veröffentlichungsnummer:

0 207 431

A1

(12)

₹

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

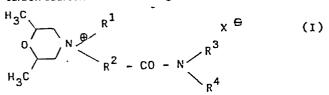
(21) Anmeldenummer: 86108627.0

(5) Int. Cl.⁴: **C 07 D 265/30** A 01 N 43/84

(22) Anmeldetag: 25.06.86

- 30 Priorität: 05.07.85 DD 278324
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.87 Patentblatt 87/2
- (84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE
- (71) Anmelder: Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der A.d.L. der DDR Stahnsdorfer Damm 81 DDR-1532 Kleinmachnow(DD)
- (72) Erfinder: Banasiak, Lothar, Dr. Albert-Klink-Strasse 24 DDR-1500 Potsdam(DD)

- (72) Erfinder: Edlich, Wilfried, Dr. Strasse der Gemeinschaft 13 DDR-1500 Potsdam(DD)
- (72) Erfinder: Lyr, Horst, Prof. Dr. Georg-Herwegh-Strasse 8 DDR-1300 Eberswalde(DD)
- (72) Erfinder: Nega, Eva Kepler-Platz 4/18 DDR-1502 Potsdam-Babelsberg(DD)
- (72) Erfinder: Sunkel, Marianne Galileistrasse 83 DDR-1502 Potsdam-Babelsberg(DD)
- (74) Vertreter: Grussdorf, Jürgen, Dr. et al, Patentanwälte Zellentin & Partner Rubensstrasse 30 D-6700 Ludwigshafen(DE)
- [54] N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.
- (57) Die Erfindung betrifft N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholiniocarbon-säureamid-Salze der allgemeinen Formel I,



in der R1 Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen, R2 Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, R3 und R4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Aryl-nieder-alkyl, substituiertes Aryl-nieder-alkyl bedeuten, oder R3 und R4 zusammen mit dem Stick-stoffatom einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring bilden und X- das Anion einer Säure bedeutet, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide zur Bekämpfung von pilzlichen Schaderregern in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Zusätzlich besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften.

0207431

N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salze, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide

Die Erfindung betrifft neue N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salze, ihre Herstellung und ihre Verwendung als fungizide Mittel in der Landwirtschaft und im Gartenbau mit zusätzlichen pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften.

Es ist bekannt, N-Alkylmorpholine und ihre Salze sowie ihre Molekül- und Additionsverbindungen als Fungizide zu verwenden (DE-FS 1 164 152, DE-PS 1 173 722, DE-PS 24 61 513).

Bekannt ist ferner, daß quaternäre Ammoniumverbindungen von langkettigen N-Alkyl-2 6-dimethylmorpholinen mit niederen Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxyalkyl- oder Aralkyl-Substituenten fungizid wirksem sind
(DE-PS 1 167 588; Angewandte Chemie 77 (1965). S. 327-333). Ferner
sind Mittel bekannt, die substituierte N-Benzyl- oder Alkoxymethyl2,6-dimethylmorpholinium-Salze als Wirkstorfe zur Bekempfung on
pilzlichen Schaderregern enthalten (DD 134 037, DD 134 474,
DD 140 403). Es ist weiterhin bekannt, Morpholino-carbonsEureantlide zur Bekämpfung phytopathogener Pilze zu verwenden (DD

Desweiteren weiden Salze von ∞-Aminoacetaniliden, die als Aminkomponente auch den Morpholinring einschließen, mit niederen Alkyl-, Cyansalkyl-, Alkenyl- und Alkinyl-Substituenten als Mittel zur Beeinflussung bzw. Regulierung des Pflanzenwachstums genannt (DE-PS 26 57 728 und DE-PS 2915 250).

ferner ist bereits bekannt, 2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid (Oxycarboxin), N,N'-Bis-(1-formamidu-2,2,2-trichlorethyl)-piperazin (Triforine) oder Zink-etnylen-bis-dithio-carbamat (Zineb) als hirkstoffe in fungiziden Mitteln zur Bekampfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten zu verwenden (The Pesticide Wanual, British Crop Protection Council; London, 1984).

Die Kirkung der genannten Verbindungen ist jedoch in bestimmte: Indjkationsbereichen, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedigend. Außerdem zeigen sie eine recht hohe Selektivität gegenüber bestimmten Arten von pilzlichen Schaderregern, wodurch eine breite Anwendung dieser Mittel stark eingeschränkt wird. Nachteilig ist weiterhin, daß die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen in vielen Fällen nicht ausreichend ist.

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von neuen Verbindungen mit verbesserter fungizider Wirksamkeit und zusätzlichen wachstumsregulierenden Eigenschaften, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung solcher fungiziden Mittel in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salze und sie enthaltende fungizide Mittel mit guter Wirksamkeit und breitem Wirkungsspektrum sowie einer möglichst hohen Pflanzenverträglichkeit und zusätzlichen pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften bereitzustellen. Zur Lösung dieser Aufgabe werden Verbindungen vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein N-Alkyl-2,6-uimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salz der allgemeinen Formel I,

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

in welcher

R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen,
R² geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden
Wesserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20
C-Atomen, ein durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen,

Cyano oder Dialkylamino mit 2 bis 16 C-Atomen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, ein gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 3 bis 6 C-Atomen,

Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen,

Aryl, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryl-niederalkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Aryl, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, NHCOR', NHCONR'R'', COOR', CONR'R'', SO₂R' und/oder SO₂NR'R'', wobei R' und R'' unabhāngig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Aryl oder Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen steht, substituiert sein kann,

Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann,

- R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls einoder zweifach durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Halogen
 substituierten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring
 darstellt, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Heteroatome enthält, und
- X das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeuten, neben den üblichen Lösungsmittel, Trägerstoffen und/oder Formulierungshilfsstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in zwei verschiedenen geometrischen Strukturen als N-Alkyl-2,6-cis-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salz bzw. N-Alkyl-2,6-trans-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salz oder als Gemische dieser beiden Isomeren vorliegen.

Für die fungizide Anwendung kann man sowohl das Isomerengemisch, wie es bei der Synthese anfällt, als auch die beiden getrennten Isomeren verwenden.

Oberraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen N-Alkyl2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salze der allgemeinen Formel I
eine starke fungizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum
besitzen und sich insbesondere zur Bekämpfung von phytopathogenen
Pilzen an Kulturpflanzen und pflanzlichen Vorratsgütern eignen. Die
Wirkstoffe zeigen eine gute Pflanzenverträglichkeit bei den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten erforderlichen Aufwandmengen. Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit ihren wachstumsregulierenden Eigenschaften Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen.

weiterhin wurde gefunden, daß die N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholiniocarbonsäureamid-Salze der allgemeinen Formel I erhalten werden, indem man ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholin der Formel II,

$$\begin{array}{c} H_3C \\ 0 \\ N-R^1 \end{array} \tag{II)}$$

worin 2 die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzt,

mit einer Verbindung der Formel III,

$$X - R^2 - CO - N$$

$$R^3$$
(III)

worin R^2 , R^3 und R^4 die in der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung besitzen und X für Halogen steht, umsetzt

oder alternativ ein 2,6-Dimethylmorpholino-carbonsäureamid der formel IV,

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

worin ${\mathbb R}^2$, ${\mathbb R}^3$ und ${\mathbb R}^4$ die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

mit einer Verbindung der Formel V,

$$R^{1} - X \tag{V}$$

worin \mathbb{R}^1 die in der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung besitzt und X für Halogen steht, umsetzt.

N-Alkyl-2,6-Dimethylmorpholine der Formel II sind z.B. n-Octyl-, n-Dodecyl-, n-Tridecyl-, iso-Tridecyl-, Pentadecyl- oder n-Didecyl- 2,6-dimethylmorpholin.

Halogencarbonsäureamide der Formel III sind beispielsweise Chloracetamid, Chloressigsäure-N-C $_1$ -C $_2$ 0-alkylamid,-N-2-cyanoethylamid,-N,N-diethylamid,-N,N-bis-(2-cyanoethyl)-amid,-N-cyclohexylamid,-anilid,-4-chloranilid,-3,5-dichloranilid, 3,5-dichlor-4-methoxy-anilid,-1H-1,2,4-triazol-1-yl-amid, 2-Brompropionsäure-3,5-dichloranilid,-2,6-dibrom-4-nitroanilid,-N-methyl-2,6-dichlor-4-cyano-anilid oder -2,6-dibrom-4-thiocyanato-anilid.

2,6-Dimethylmorpholino-carbonsäureamide der Formel IV sind z.B. 2,6-dimethylmorpholino-essigsäureamid, -essigsäure-N-C₁-C₂₀-alkylamid, -essigsäure-bis(2-cyanoethyl)-amid, -essigsäure-N-cyclohexylamid, -essigsäure-anilid, -essigsäure-4-chloranilid, -essigsäure-3,5-dichloranilid, -essigsäure-3,5-dichlor-4-methoxyanilid, -2-propionsäure-3,5-dichloranilid, -2-propionsäure-2,6-dibrom-4-nitroanilid, -2-propionsäure-2,6-dibrom-4-nitroanilid, -2-propionsäure-N-methyl-2,6-dichlor-4-cyanoanilid.

Alkylhalogenide der Formel V sind beispielsweise n-Octylchlorid, n-Dodecylchlorid, n-Tridecylchlorid, iso-Tridecylchlorid, 1,5,9-Trimethyldecylchlorid, Pentadecylbromid oder Didecylbromid.

Die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei einer Temperatur im Bereich zwischen 10 und 180 $^{\rm O}$ C, vorzugsweise zwischen 30 und 150 $^{\rm O}$ C, durchgeführt. Die Ausgangsstoffe der Formel II bzw. der Formel IV werden in stöchiometrischen Mengen mit einer Verbindung der Formel III bzw. der Formel V oder bevorzugt mit einem Oberschuß von 10 bis 100 % an einer Verbindung der Formel III bzw. der Formel V über die stöchiometrische Menge hinaus, bezogen auf die Ausgangsstoffe der Formel II bzw. der Formel IV, umgesetzt.

Als bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel können beispielsweise aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte
Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, Cyclohexan, Benzen, Toluen, Chlorbenzen, Chloroform oder Methylenchlorid; aliphatische Ketone, wie
Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon; Ether, wie Diethylether,
Tetrahydrofuran oder Dioxan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole oder Hexanole; Nitrile, wie Acetonitril; Ester,
wie Essigsäuremethylester; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methyl-pyrrolidon; Dimethylsulfoxid oder Wasser
oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.

Die Tsolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I aus den Reaktionsmischungen ist nicht unbedingt erforderlich, da sie auch ohne weitere Reinigungsoperation zur Herstellung fungizider Zubereitungen einsetzbar sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I besitzen eine starke Wirksamkeit gegen Mikroorganismen und können dementsprechend zur Bekämpfung von pilzlichen Schaderregern in der Landwirtschaft und im Gartenbau Verwendung finden. Mit den Wirkstoffen können an Pflanzen oder Pflanzenteilen auftretende unerwünschte Pilze bekämpft werden. Die Wirkstoffe der allgemeinen Formel I eignen sich ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen und können gegen im Erdboden auftretenden phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Zusätzlich beeinflussen die Wirkstoffe bei ihrer Anwendung die Wachstumsprozesse von Kulturpflanzen in positiver Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich besonders zur Verhütung und Heilung von Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden, wie z.B. Erysiphe graminis (Getreidemehltau), Erysiphe cichoracearum (Gurkenmehltau), Erysiphe polygoni (Bohnenmehltau), Podosphaera leucotricha (Apfelmehltau), Sphaerotheca pannosa (Rosenmehltau), Uncinula necator (Rebenmehltau); Rostkrankheiten, wie solche der Gattungen Puccinia, Uromyces oder Hemileia, insbesondere Puccinia graminis (Getreideschwarzrost), Puccinia coronata (Haferkronenrost), Puccinis sorghi (Maisrost), Puccinia recondita (Getreidebraunrost), Uromyces fabae (Buschbohnenrost), Hemileia vastatrix (Kaffeerost); Botrytis cinerea an Reben und Erdbeeren; Monilia fructiqena an Apfeln; Plasmopara viticola an Reben; Mycosphaerella musicola an Bananen; Corticum salmonicolor an Hevea; Ganoderma pseudoferreum an Hevea; Exobasidium vexans an Tee; Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten; Alternaria solani an Tomaten. Ferner sind verschiedene dieser Wirkstoffe auch unterschiedlich wirksam gegen phytopathogene Pilze, wie z.B. Ustilago avenae (Flugbrand), Ophiobolus graminis (Getreidefußkrankheiten), Sertoria nodorum (Getreideblatt- und Spelzenbräune), Venturia inaequalis (Apfelschorf) sowie weitere pilzliche Krankheitserreger, wie Rhizoctonia, Tilletia, Helminthosporium, Peronospora, Pythium, Alternaria, Mucor, Sclerotinia, Fusarium, Pseudocercosporella und Cladosporium.

Besonders interessant sind die erfindungsgemäßen Wirkstoffe für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzkrankheiten an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Bananen, Zuckerrohr, Obst, Zierpflanzen im Gartenbau, Gemüse, wie Gurken, Bohnen oder Kürbisgewächse.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit ihren pflanzenwachtumsregulierenden Eigenschaften die Entwicklung von Kulturpflanzen in gewünschter Weise positiv beeinflussen. Die Wirkungen der Verbindungen sind im wesentlichen von dem Zeitpunkt der Anwendun bezogen auf das Entwicklungsstadium des Samens oder der Pflanzen, vo den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmenge und von der Art der Applikation abhängig.

Weiterhin erbringen die Wirkstoffe auch eine gute Wirksamkeit gegen holzverfärbende und holzzerstörende Pilze, wie z.B. Pullaria pullulans, Aspergillus niger, Polystictus versicolor oder Chaetomium globosum.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I eine gute Aktivität gegen Schimmelpilze, wie z.B. Penicillium-, Fusarium- oder Aspergillus-Arten, die einen Verderb von hochfeuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten oder Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse während der Lagerung oder Zwischenlagerung verursachen. Derartig zu behandelnde Produkte umfassen z.B. Äpfel, Apfelsinen, Mandarinen, Zitronen, Pampelmusen, Erdnüsse, Getreide und Getreideprodukte oder Hülsenfrüchte und -schrot.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind neben ihrem breiten fungiziden Wirkungsspektrum auch unterschiedlich gegen phytopathogene Bakterien, wie beispielsweise Xanthomonas- oder Erwinia-Arten, wirksam.

Einige der Wirkstoffe zeigen auch eine Wirkung gegen humanpathogene Pilze, wie z.B. Trichophyten- und Candida-Arten.

Ein Teil der Wirkstoffe der allgemeinen Formel I zeichnet sich neben der protektiven Wirkung durch eine systematische Wirkungsentfaltung aus. So werden sie sowohl über die Wurzel als auch über die Blätter aufgenommen und im Pflanzengewebe transportiert oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanze zugeführt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind ferner geeignet zur Bekämpfung resistenter Stämme pilzlicher Schaderreger, die gegen bekannte fungizide Wirkstoffe, wie z.B. Wirkstoffe aus der Gruppe der Dicarboximid-Fungizide, wie beispielsweise 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin (Vinclozolin) oder 5-Methyl-5-methoxymethyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion (Myclozolin); Wirkstoffe aus der Gruppe der Benzimidazol- oder Thiophanat-Fungizide, wie beispielsweise 1-(n-Butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester (Benomyl), Benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester (Carbendazim) oder 1,2-Bis-(3-ethoxy-carbonyl-2-thioreido)-benzen (Thiophanat); Wirkstoffe aus der

Gruppe der Azol-Fungizide, wie beispielsweise 1-(4-Chlorphenoxy-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on (Triadimefon) oder 1-\(2'-(2'',4''-Dichlorphenyl)-2'-(propenyloxy)-ethyl\/-1,3-imidazol (Imazalil); Wirkstoffe aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fungizide, wie beispielsweise 2,5-Dichlor-1,4-dimethoxy-benzen (Chloroneb) oder 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin (Dichloran); Wirkstoffe aus der Gruppe der Acylalanin-Fungizide, wie beispielsweise DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester (Metalaxyl) oder DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester (Furalaxyl) oder Wirkstoffe aus der Gruppe der Pyrimidin-Fungizide, wie beispielsweise 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin (Dimethirimol) oder 2-Chlorphenyl-4-chlorphenyl-pyrimidin-5-yl-methanol (Fenarimol), Resistenzerscheinungen zeigen.

Die in der allgemeinen Formel I der erfindungsgemäßen Wirkstoffe aufgeführten Anionen X sind für die fungizide Wirkung nicht ausschlaggebend.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, mit Wirkstoff imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen. Die Herstellung dieser Formulierungen kann in bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Vermischen oder Vermahlen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln. Als flüssige Lösungsmittel können Aromaten, wie Toluen, Xylen oder Alkylnapthalene; chlorierte Aromtaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzene, Chlorethylene oder Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanole oder Glykole sowie deren Ester und Ether; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon,

Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; stark polare Lösungsmittel, wie Wasser, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid verwendet werden. Ebenso können verflüssigte Lösungsmittel, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, wie z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, Propan, Butan, Stickstoff und Kohlendioxid eingesetzt werden.

Als feste Trägerstoffe kommen z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate in Frage. Als feste Trägerstoffe für Granulate können z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteinsmehle, wie Calcit, Marmor, Bims, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen oder organischen Mehlen sowie Granulate aus organischen Materialien, wie Sägemehl, Cellulosepulver, Baumrinden- und Nußschalenmehl, verwendet werden.

Als Emulgiermittel können z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalensulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalensulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptdecanole oder Octadecanole, Salze von sulfatierten Fettalkoholglykolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierten Naphthalen und Naphthalenderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalens bzw. der Naphthalensulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal und Sorbitester, eingesetzt werden.

Als Dispergiermittel kommen beispielsweise Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Es können in den Formulierungen Haftmittel, wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische latexförmige Polymere, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, verwendet werden.

Als weitere Zusätze können Farbstoffe und Spurennährstoffe in den

Formulierungen der Wirkstoffe enthalten sein.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Masseprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Masseprozent.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man fungizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen der allgemeinen Formel I auf Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände in wirksamer Menge einwirken läßt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Wachstumsregulatoren, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden eine Verbreiterung des fungiziden Wirkungsspektrums. Bei einer Anzahl von Mischungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit bekannten Fungiziden treten auch synergistische Effekte auf, wobei die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes größer ist als die der addierten Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können, ohne dabei die Kombinationsmöglichkeiten einzuschränken sind beispielsweise:

Schwefel,

31

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat und Zinkethylenbisdithiocarbamat,

Tetramethylthiuramsulfide,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Polyethylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und N,N'-Propylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,

```
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
4,6-Dinitro-2-(1-(methylheptyl)-phenylcrotonat,
4,6-Dinitro-2-sek.-butylphenyl-3,3-dimethylacrylat,
4,6-Dinitro-2-sek.-butylphenyl-isopropylcarbonat,
1-(n-Butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester,
Benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester,
2-(Fur-2-yl-)-benzimidazol,
2-(Thiazol-4-yl-)-benzimidazol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioreido)-benzen,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioreido)-benzen,
2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathiin,
2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
Tetrachlor-isophthalsäuredinitril,
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin bzw. dessen Salze,
N-C_{10}-C_{14}-Alkyl-2,5- und/oder 2,6-dimethylmorpholin,
N-Cyclododecy1-2,6-dimethylmorpholin bzw. dessen Salze,
N-\sqrt{3-p-tert.-Butylphenyl})-2-methyl-propyl\sqrt{-2},6-cis-dimethylmorpholin
 bzw. dessen Salze,
N,N'-Bis-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-piperazin,
 N-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-3,4-dichloranilin,
 N-(1-Formamido-2,2,2-trichlorethyl)-morpholin,
 5-ButyI-2-ethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
 2,4-Dichlorphenyl-phenyl-pyrimidin-5-yl-methanol,
 2-Chlorphenyl-4-chlorphenyl-pyrimidin-5-yl-methanol,
 Bis-(4-chlorphenyl)-pyridin-3-yl-methanol,
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 5-Methyl-5-methoxymethyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-oxazolidin-
 2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-isopropyl-2,4-dioxo-imidazolidin-1-carb-
 oxamid,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid,
```

```
1-(4-Chlorphenoxy)3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl-)-butan-2-on
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol
1-\sqrt{2}-(2,4-Dichlorpheny1)-2-(propenyloxy)-ethyl/-imidazol
1-/N-Propyl-N-(2,4,6-trichlorphenoxy)-ethyl-carbamoyl/-imidazol
1-\sqrt{2}-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl/-1H-
1,2,4-triazol
1-\sqrt{2}-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl/-1H-
1,2,4-triazol
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-4,4-dimethyl-pentan-3-on
2,5-Dichlor-1,4-dimethoxy-benzen
2,6-Dichlor-4-nitroanilin
Diphenyl
2-Methyl-benzoesäure-anilid
2-Jod-benzoesäure-anilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
3-\sqrt{3}-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl/-qlutarimid
N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
diamid
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-alanin-methylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-DL-2-aminobutylrolacton
2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino)-s-triazin
0,0-Diethyl-phthalimido-phosphonothioat
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol
0,0-Diethyl-S-benzyl-thiophosphorsäureester
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin)
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxalon
Pyridin-2-thiol-1-oxid
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Salze
4-Dimethylaminophenyl-diazo-sulfonsäure-Natriumsalz
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester
2-Cyan-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoxyimino)-acetamid
2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
Dodecyl-guanidinacetat
```

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Injizieren, Verschlämmen, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren, angewendet werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,0001 und 1 Masseprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Masseprozent. Die Wirkstoffaufwandmengen sind vom spezifischen Anwendungszweck abhängig und liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 3 kg Wirkstoff pro Hektar.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g oder mehr je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Zur Konservierung oder Nacherntebehandlung von landwirtschaftlichen Produkten oder Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse betragen die benötigten Wirkstoffmengen 0,01 bis 100 g je Kilogramm Behandlungsgut, vorzugsweise 0,1 bis 50 g.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,0001 bis 0,1 Masseprozent, vorzugsweise von 0,001 bis 0,05 Masseprozent, am Wirkungsort erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken und die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I belegen.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Vorprodukte.

Die Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie aus den nachstehend aufgeführten Synthesevorschriften hervorgeht:

Vorschrift zur Synthese der Halogencarbonsäureamide der Formel III:

Herstellung von Chloressigsäure-N,N-bis-(2-cyanoethyl)-amid (Vorprodukt für die Verbindung Nr. 32)

Zu einer Lösung von 12,3 g Bis-(2-cyanoethyl)-amin in 100 ml getrocknetem Dioxan werden 14 ml Triethylamin gegeben. Anschließend werden 12,5 g Chloracetylchlorid (8,8 ml) in 10 ml getrocknetem Dioxan innnerhalb 1 Stunde zugetropft. Die Temperatur wird dabei unterhalb von 30 °C gehalten. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 200 ml Eiswasser gegossen. Man extrahiert das Produkt mit Essigsäureethylester, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Das Rohprodukt wird aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 14 g. Schmp. 68 - 68,5 °C.

Vorschrift für die Synthese der 2,6-Dimethylmorpholino-carbonsäureamide der Formel IV:

Herstellung von 2-(2,6-cis-dimethylmorpholino)-propionsäure-3,5-dichloranilid

(Vorprodukt für die Verbindung Nr. 80)

22,6 g 2,6-cis-Dimethylmorpholin werden in 100 ml getrocknetem Dioxan gelöst. Dazu wird eine Lösung von 29,7 g 2-Brompropionsäure-3,5-dichloranilid in 20 ml getrocknetem Dioxan getropft. Anschliessend wird noch 3 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Es wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 26 g. Schmp. 158-158,5 °C.

Beispiel 1

 $N-iso-Tridecyl-2\,, \\ 6-dimethyl morpholinio-essigs \"{a}ure-N'\,, \\ N'-bis-(2-cyanoethyl)-amid-chlorid$

30 g N-iso-Tridecy1-2,6-dimethylmorpholin und 20 g Chloressigsäure-N,N-di-(2-cyanoethyl)-amid werden unter Zugabe einer katalytischen Menge Natriumjodid in 100 ml Acetonitril 24 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das Produkt wird in wenig Diethylether gelöst und mit n-Hexan bis zur vollständigen Abscheidung versetzt. Nach Einengen im Vakuum erhält man 45 g eines gelbbraunen viskosen Öles (Verbindung Nr. 32). IR-Spektrum (Film): C = 0 - Absorption 1660 cm⁻¹

Beispiel 2

2-(N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio)-propionsäure-3,5-dichloranilid-bromid

30 g N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin und 29,8 g 2-Brompropion-säure-3,5-dichloranilid werden in 100 ml n-Butanol unter Zugabe einer katalytischen Menge Natriumjodid 24 Stunden zum Rückfluß erwärmt. Man kühlt ab und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende Produkt wird in wenig Diethylether gelöst und bis zur vollständigen Abscheidung mit n-Hexan versetzt. Die ölige Phase wird abgetrennt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 54 g eines gelbbraunen hochviskosen Öles (Verbindung Nr. 80).

IR-Spektrum (Film): C = 0 - Absorption 1690 cm⁻¹

Beispiel 3

N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäure-3,5-dichlor-anilid-chlorid

31,7 g 2,6-Dimethylmorpholino-essigsäure-3,4-dichloranilid und 21,9 g iso-Tridecylchlorid (Gemisch verschiedener C_1 - C_{14} -Alkylchloride, das 60 bis 70 % n-Tridecylchlorid enthält) in 100 ml Dimethyl-formamid werden 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird in wenig Diethylether gelöst und bis zur vollständigen Abscheidung mit n-Hexan versetzt. Die ölige Phase wird abgetrennt und im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 48 g eines hellbraunen Harzes (Verbindung Nr. 75).

IR-Spektrum (Film): C = 0 - Absorption 1690 cm⁻¹

In entsprechender Weise werden die nachfolgend aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt, die in der Regel gelbe bis braune viskose Öle oder Harze darstellen, in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Alkohole, Aceton, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, gut löslich sind und durch IR-Spektren charakterisiert werden.

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	x
1	n-hexyl	CH ₂	Н	Н	Cl
2	n-octyl	CH ₂	Н	Н '	Cl
3	n-decyl .	CH ₂	H	Н	C1
4	n-dodecyl	CH ₂	Н	н	C1
5	n-tridecyl	СН ₂	H	Н	Cl
6	1,5,9-trime- thyldecyl	CH ₂	Н	Н	Cl
7	iso-tridecyl	CH ₂	H	H	C1
8	iso-tridecyl	CH ₂	Н	methyl	C1
9	iso-tridecyl	СН ₂	Н	ethyl	C1
10	iso-tridecyl	CH ₂	Н	sekbutyl	C1
11	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2-ethylhexyl	C1
12	iso-tridecyl	CH ₂	H	n-dodecyl	Cl
13	iso-tridecyl	CH ₂	H	n-octadecyl	Cl
14	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3-hydroxypropyl	Cl
15	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3-ethoxypropyl	Cl
16	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2-cyanoethyl	C1
17	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2-diethylaminoethyl	Cl
18	iso-tridecyl	сн(сн _з)	н	Н	Br
19	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	n-dodecyl	Br
20	iso-tridecyl	сн(с ₂ н ₅)	н	n-butyl	Br
21	iso-tridecyl	C(CH ₃) ₂	Н	n-butyl	Br

0207431 --

Nr.	R ¹	R ²	_R 3	R ⁴	x
22	iso-tridecyl	CH(C5H11)	Н	n-butyl	Br
23	iso-tridecyl	(CH ₂) ₃	Н	n-butyl	Cl
24	iso-tridecyl ·	(CH ₂) ₆	Н	n-butyl	Br
25	n-C ₁₅ H ₃₁	CH ₂	Н	n-butyl	Cl
26	n-C ₂₀ H ₄₁	CH ₂	Н	n-butyl	Cl
27	iso-tridecyl	CH ₂	ethyl	ethyl	CI
28	iso-tridecyl	CH ₂	n-octyl	n-octyl	Cl
29	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	n-butyl	n-butyl	Br
30	iso-tridecyl	CH ₂	2-hydroxy- ethyl	2-hydroxyethyl	Cl
31	n-octyl	CH ₂	2-cyano- ethyl	2-cyanoethyl	Cl
32	iso-tridecyl	CH ₂	2-cyano- ethyl	2-cyanoethyl	Cl
33	iso-tridecyl	CH ₂	methyl '	3-cyanopropyl	Cl
34	iso-tridecyl	CH ₂	H	allyl	Cl
35	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	allyl	allyl .	Br
36	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	crotyl	Cl
37	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	4-chlorbut-2-en- 1-yl	Cl
38	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	propargyl	C1
39	iso-tridecyl	CH ₂	Н	cyclopropyl	Cl
40	iso-tridecyl	ch(ch3)	Н	cyclopentyl	Br
41	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	cyclohexyl	Br
42	iso-tridecyl	CH ₂	Η	cycloheptyl	Cl
43	iso-tridecyl	CH ₂	ethyl	cyclohexyl	Cl
44	iso-tridecyl	CH ₂	H	pheny1	Cl
45	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	phenyl	Cl
46	iso-tridecyl	CH ₂	n-propy1	phenyl ·	Cl
47	iso-tridecyl	CH ₂	allyl	phenyl	Cl
48	iso-tridecyl	CH ₂	propargyl	phenyl	Cl
49	iso-tridecyl	CH ₂	benzyl .	phenyl	Cl
50	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	allyl	phenyl	Br
51	iso-tridecyl	CH ₂	Н	naphth-1-yl	Cl
52	iso-tridecyl	CH ₂	Н	biphen-2-yl	Cl
53	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2-chlorphenyl	Cl
54	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3-fluorphenyl	C)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴ •	X
55	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-chlorphenyl	Cl
56	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	3-bromphenyl	Br
57	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-ethylphenyl	Cl
58	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	4-n-butoxyphenyl	Br
59	iso-tridecyl	CH(CH ₃)	methyl	4-formylphenyl	Br
60	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	4-acetophenyl	Br
61	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3-nitrophenyl	Cl
62	iso-tridecyl	CH ₂	H	4-cyanophenyl	C1
63	iso-tridecyl	CH ₂	н	3-trifluormethyl- phenyl	Cl
64	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-thiocyanatophenyl	C1
65	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-acetaminophenyl	C1
66	iso-tridecyl	CH ₂	. н	4-methoxycarbonyl- phenyl	C1
67	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-N,N-dimethylamido- carbonylphenyl	Cl
68	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-N,N-dimethylureido- phenyl	· C1
69	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-N,N-dimethylamido- sulfenylphenyl	_ C1
70	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-phenylsulfonyl- phenyl	Cl
71	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,3-dichlorphenyl	C1
72	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2',4-dichlorphenyl	Cl
73	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,5-dichlorphenyl	Cl
74	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,6-dibromphenyl	Cl
75	iso-tridecyľ	CH ₂	H ·	3,4-dichlorphenyl	C1
76	n-octyl	CH ₂	H	3,5-dichlorphenyl	C1
77	n-octyl	CH ₂	methyl	3,5-dichlorphenyl	C1
78	n-octyl	CH(CH ₃)	Н	3,5-dichlorphenyl	Br
79	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,5-dichlorphenyl	C1
80	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	3,5-dichlorphenyl	Br
81	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	3,5-dichlorphenyl	Br
82	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	allyl	3,5-dichlorphenyl	Br
83	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,5-dibromphenyl	C1
84	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	3,5-dibromphenyl	Br
85	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	3,5-dibromphenyl	Br
86	iso-tridecyl	CH ₂	H	2,6-diethylphenyl	Cl

Nr.	R ¹	R ²	· R ³	R ⁴	X
87	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,4-dimethylphenyl	Cl
88	iso-tridecyl	CH ₂	H	3,5-dimethylphenyl	Cl
89	iso-tridecyl	CH ²	H	2-nitro-4-trifluor- methylphenyl	Cl
90	iso-tridecyl	CH ₂	Н .	2-methyl-4-chlor- phenyl	Cl
91	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	н	2-methyl-4-chlor- phenyl	Br
92	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2-cyano-4-nitrophenyl	Cl
93	iso-tridecyl	CH ₂	н	3,5-dinitrophenyl	Cl
94	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,6-dibrom-4-nitro- phenyl	C1
95	iso-tridecyl	СН ₂	methyl	2,6-dibrom-4-nitro- phenyl	Cl
96	iso-tridecyl	сн(сн ³)	Н	2,6-dibrom-4-nitro- phenyl	Br
97	iso-tridecyl	сн(сн3)	methyl	2,6-dibrom-4-nitro- phenyl	Br
98	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,6-dichlor-4-cyano- phenyl	C1
99	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	2,6-dichlor-4-cyano- phenyl	C1
100	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	н	2,6-dichlor-4-cyano- phenyl	Br
101	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	2,6-dichlor-4-cyano- phenyl	Br
102	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,4,5-trichlorphenyl	Cl
103	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	3,4,5-trichlorphenyl	Cl
104	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,4,6-trichlorphenyl	Cl
105	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	2,4,6-trichlorphenyl	Cl
106	iso-tridecyl	сн ₂	Н	2,6-dibrom-4-thio- cyanato-phenyl	C1
107	iso-tridecyl	сн ₂	methyl	2,6-dibrom-4-thio- cyanato-phenyl	C1
108	iso-tridecyl	сн(сн ³)	Н	2,6-dibrom-4-thio- cyanato-phenyl	Br
109	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	methyl	2,6-dibrom-4-thio- cyanato-phenyl	Br
110	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,5-dichlor-4-methoxyphenyl	- Ci

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
111	iso-tridecyl	CH ₂	methyl .	3,5-dichlor-4-meth- oxyphenyl	Cl
112	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	3,5-dichlor-4-meth- oxyphenyl	Br
113	iso-tridecyl	сн(сн3)	methyl	3,5-dichlor-4-meth- oxyphenyl	Br
114	iso-tridecyl	CH ₂	Н	benzyl	Cl
115	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	phenethyl	Br
116	iso-tridecyl	СН(СН ₃)	methyl	4-chlorbenzyl	Br
117	iso-tridecyl	CH ₂	H	4-methylbenzyl	Cl
118	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-tertbutylbenzyl	Cl
119	iso-tridecyl	CH ₂	Н	4-methoxybenzyl	Cl
120	iso-tridecyl	СН ₂	Н	3-trifluormethyl- benzyl	Cl
121	iso-tridecyl	CH ₂	methyl	4-cyanobenzyl	Cl
122	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	Н	4-nitrobenzyl	Br
123	iso-tridecyl	CH ₂	Н	3,4-dichlorbenzyl	C1
124	iso-tridecyl	CH ₂	Н	2,3,4-trichlorbenzyl	C1
125	iso-tridecyl	CH ₂	aziridin-1	-y1	C1
126	iso-tridecyl	CH ₂	pyrrol-1-y	1	Cl
127	iso-tridecyl	CH ₂	pyrrolidin	1-1-yl	Cl
128	iso-tridecyl	CH ₂	pyrazol-1-	yl	Cl
129	iso-tridecyl	CH ₂	1H-imidazo	l-1-yl	Cl
130	iso-tridecyl	CH ₂	1H-1,2,4-t	riazol-1-yl	Cl
131	iso-tridecyl	CH ₂	piperidin-	1-yl	Cl
132	iso-tridecyl	CH ₂	3,5-dimeth	ylpiperidin-1-yl	Cl
133	iso-tridecyl	CH ₂	4-methylpi	perazin-1-yl	C1
134	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	tetrahydro	-1,4-oxazin-4-yl	Br
135	iso-tridecyl	сн(сн ₃)		ans-dimethyl-tetra- oxazin-4-yl	Br
136	iso-tridecyl	сн(сн ₃)	tetrahydro	-1,4-thiazin-4-yl	Br
137	iso-tridecyl	сн(сн ₃)		ans-dimethyl-tetra- diazin-4-yl	Br
138	iso-tridecyl	CH ₂	oxazolidin	1-3-y1	Cl
139	iso-tridecyl	СН ₂	thiazolidi	n-3-y1	Cl

Verb. Nr.	IR-Spektren (Film) /cm ⁻¹ / von erfindungsgemäßen Verbindungen
7	33603220, 31703130, 29602900, 2810, 1675, 1620, 1550, 1370, 1135, 1105, 1025
16	33703330, 3190, 3020, 2955, 2925, 2865, 1680, 1555, 1455, 1420, 1380, 1240, 1140, 1025
27	33903310, 29702910, 2875, 1650, 1460, 1380, 1145, 1115,
31	33503310, 29602900, 2850, 2240, 1650, 1450, 1365, 1145, 1100,1060, 1015
32	33903330, 2960, 2940, 2880, 2250, 1660, 1470, 1420, 1140, 1035
44	33703300, 3265, 3190, 3130, 29802900, 2860, 1685, 1600, 1555, 1500, 1455, 1375, 1315, 1145
55	33903340, 3220, 3170, 3105, 3015, 2955, 2930, 2870, 1690, 1610, 1550, 1490, 1460, 1395, 1375, 1305, 1245, 1210, 1140, 1090, 1010, 830
72	33903370, 3185, 3140, 29702920, 2875, 2460, 1700, 1595, 1540, 1490, 1480, 1395, 1300, 1250, 1225, 1155, 1110, 1070, 875, 830
75	34003350, 3220, 3150, 3070, 2950, 2920, 2860, 1690, 1585, 1530, 1465, 1370, 1295, 1230, 1125, 1020, 870, 810
76	33803340, 3220, 3150, 3090, 3080, 29702890, 2860, 1680, 1580, 1540, 1430, 1400, 1360, 1295, 1250, 1195, 1135, 1100, 1010, 830, 790
79	33953360, 3225, 3165, 3105, 30 25, 2 960, 2940, 2870, 1695, 1590, 1550, 1445, 1410, 1375, 1310, 1270, 1210, 1145, 1115, 1035, 875, 845, 805
80	33703210, 3220, 3165, 3105, 3075, 3045, 2960, 2925, 2870, 2610, 1690, 1585, 1533, 1440, 1405, 1370, 1155, 1110, 1085
83	33903350, 3220, 3155, 2960, 2930, 2870, 1695, 1583, 1535, 1435, 1405, 1380, 1300, 1260, 1215, 1140, 1105, 870, 855
84	33603210, 3145, 3095, 3070, 29702910, 2 865, 2620, 1695, 1585, 1525, 1470, 1425, 1405, 1380, 1300, 1255, 1180, 1160, 1115, 1085, 840
86	33603240, 3165, 2955, 2920, 2865, 1675 , 158 0 , 1520 , 1450, 1370, 1315, 1260, 1220, 1130, 1025, 865
94	34003360, 33103260, 2960, 2930, 2860, 1695, 1595, 1540, 1520, 1470, 1380, 1350, 1210, 1140, 725
.06	29702900, 2850, 21 6 0, 1690, 1570, 1470, 1380, 1210, 1140, 725
.04	33903370, 3150, 3030, 2970, 2940, 2885, 2460, 1705 , 1590, 1570, 1540, 1475, 1395, 1230, 1140, 1095, 1060, 875, 835
.14	34003180, 3065, 30 35 , 2965 , 2935, 2875, 168 0 , 161 0 , 1535, 1470, 1460, 1385, 1150, 1120, 1085, 1035, 875

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können beispielsweise in Form folgender Zubereitungen zur Anwendung kommen:

I. Beispiel

Lösungskonzentrate: Man vermischt 80 Gewichtsteile der Verbindung 7 mit 20 Gewichtsteilen N-Methyl-2-pyrrolidon. Es wird eine Lösung erhalten, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. Beispiel

Emuglierbare Konzentrate: 25 Gewichtsteile der Verbindung 55 werden mit 2,5-Gewichtsteilen epoxylierten Pflanzenöles, 10 Gewichtsteilen eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykolether-Gemisches, 5 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 57,5 Gewichtsteilen Xylen vermischt. Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

III. Beispiel

Spritzpulver: 40 Gewichtsteile der Verbindung 86 werden mit 5 Gewichtsteilen des Natrium-Salzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge,1 Gewichtsteil Natrium-Salz der Di-iso-butylnaphthalen-sulfonsäure und 54 Gewichtsteilen Kieselsäuregel gut vermischt und in einer entsprechenden Mühle vermahlen. Man erhält ein Spritzpulver, das mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnt werden kann.

IV. Beispiel

Stäubemittel: 5 Gewichtsteile der Verbindung 80 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligen Kaolin innig vermischt und vermahlen. Die Staubemittel können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

V. Beispiel

Granulate: 5 Gewichtsteile der Verbindung 86 werden mit 0,25 Gewichtsteilen Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Gewichtsteilen Aceton gelöst. Danach werden 3,5 Gewichtsteile Polyethylenglykol und 0,25 Gewichtsteile Cetylpolyglykolether zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht. Anschließend wird das Aceton in Vakuum verdampft. Es wird ein Mikrogranulat erhalten, das in dieser Form zur Anwendung kommen kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken, und die Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I belegen:

Beispiel A

Mycelwachstums-Test

Die fungizide Wirkung der Mittel gegenüber den Testpilzen wird in herkömmlicher Weise als Hemmung des radialen Mycelwachstums auf Malzagar-Nährboden (2 % Malz) in Petrischalen von 9 cm Durchmesser bei einer Inkubationstemperatur von 25 °C bestimmt. Die Wirkstoffe werden dazu in Dimethylformamid gelöst, mit Wasser verdünnt und so dem flüssigen Agar zugemischt, daß die gewünschte Wirkstoffkonzentration im Nährmedium erreicht wird. Der DMF-Gehalt übersteigt dabei 0,5 Volumenprozent nicht. Nach dem Erkalten werden die Platten beimpft. Die Auswertung erfolgt je nach Wachstumsgeschwindigkeit der Pilze wenn die Kontrollen ohne Wirkstoffzusatz zu 70 bis 90 % des Schalendurchmessers durchwachsen sind. Zur Auswertung wird die prozentuale Wachstumshemmung der Wirkstoffe gegenüber den Kontrollen ohne Wirkstoffzusatz berechnet (Tabelle A).

Tabelle A: Wachstumshemmung von Pilzen im Mycelwachstums-Test

		Wachstumshemmung in Prozent		
		Botrytis cinerea	Phytophthora cactorum	
Verbindung Nr.	Wirkstoff- konz.	10 μg/ml	50 µg/ml	
Oxycarboxin (bekan	nt)	20	50	
7		57		
. 16		36	72	
27		83		
31	•	43		
32		71		
41		62		
44		89	110	
55		77	93	
72		74		
75		76	65	

	Wachstumshe	emmung in Prozent
	Botrytis cinerea	Phytophthora cactorum
Verbindung Nr.	Wirkstoff- 10 μg/ml konz	50 μg/ml
79	74	70
. 80	80	
83	58	
84	• 69	56
86	63	
94	82	
114	43	
129	71	
130	88	

- 2 . . .

Beispiel B

Gerstenmehltau-Test (Erysiphe graminis/Gerste)

In Röhrchen mit Sand werden Gerstenpflanzen der Sorte "Astacus" im Einblattstadium taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Konidien des Gerstenmehltaus (Erysiphe graminis var. hordei) bestäubt. Anschließend werden die Versuchspflanzen für einen Zeitraum von 2 bis 3 Stunden bei 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine und danach bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 7 Tagen wird der Mehltaubefall der Gerstenpflanzen bestimmt. Die nach STEPHAN (Arch. Phytopath. Pfl.-schutz 14 (1978), 163-175) erhaltenen Boniturverte werden in den Befallsgrad nach KRÜGER (Nachr.-Bl. Pflanzenschutz DDR 1981, 145-147) umgerechnet, Daraus ergibt sich der Wirkungsgrad nach ABBOTT entsprechend

WG (in %) = $\frac{\text{Befallsgrad Kontrolle}}{\text{Befallsgrad Kontrolle}} \times 100$

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle B hervor.

Tabelle B: Wirkung gegen Erysiphe graminis an Gerste Wirkstoffkonzentration: 10 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
N-Methyl-N-tridecyl-2, morpholinium-methosulf (bekannt aus DE-PS 11	at 82
Triforine (bekannt)	86
7	87
32	94
75	82
94	92
130	96

Beispiel C

1 (

Getreiderost-Test (Puccinia recondita/Weizen)

In Töpfen angezogene Weizenpflanzen der Sorte "Alcedo" werden im Zweiblattstadium auf die Höhe von 12 cm zurückgeschnitten. Das Sekundärblatt der Pflanzen wird entfernt. Danach werden die Meizenpflanzen mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 20 Gewichtsteilen Wirkstoff, 10 Gewichtsteilen Polyoxyethylensorbitanmonostearat (Tween 60), 5 Gewichtsteilen Polypropylenglykol, 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 40 Gewichtsteilen Toluen hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen des Weizenbraunrostes (Puccinia recondita), die als Aufschwemmung in Wasser mit Tween 60-Zusatz appliziert werden, inokuliert. Anschließend werden die Versuchspflanzen für einen Zeitraum von 24 Stunden in einer Wasserdampf-gesättigten Inkubationskabine und danach bei Temperaturen von 20 bis 22 °C und bei 70 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 10 Tagen wird der Rostbefall der Weizenpflanzen ermittelt.

Der Wirkungsgrad der Mittel wird nach der in Beispiel B beschriebenen Methode berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle C aufgeführt.

Tabelle C: Wirkung gegen Puccinia recondita an Weizen Wirkstoffkonzentration: 500 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent
Triforine (bekannt)	64
79	83
80	85
86	76

Beispiel D

Abgeschnittene Blattfieder von in Töpfen angezogenen Ackerbohnepflanzen (Vicia faba) der Sorte "Fribo" im Vierblattstadium werden
mit Wirkstoffzubereitungen bestrichen, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen
Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach Antrocknen des

Botrytis-Test (Botrytis cinerea/Ackerbohne (Vicia faba)-Blattfieder

te Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Konidiensuspension von Botrytis cinerea inokuliert, die durch Abschwemmen von 12 bis 16 Tage alten Pilzkulturen auf Malzagar-Nährmedium (2 % Malz) gewonnen wird. Die Ackerbohne-Blattfieder werden in einer Inkubationskabine in Schalen bei einer Temperatur von 22 °C und 90 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten.

Nach 4 Tagen wird der Botrytis-Befall der Ackerbohne-Blattfieder bestimmt. Der auf die gesamte Blattfläche bezogene prozentuale Befall wird in den Wirkungsgrad der Mittel nach ABBOTT umgerechnet. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle D hervor.

Tabelle D: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Ackerbohne (Vicia faba)-Blattfieder

Wirkstoffkonzentration: 100 mg/l

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad in Prozent	
Tridemorph (bekannt)	42	
76	74	
· 79	47	
86	45	

Beispiel E

Phytophthora-Test (Phytophthora infestans/Tomate)

In Töpfen angezogene Tomatenpflanzen der Sorte 'Tamina' werden im Dreiblattstadium taufeucht mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoff, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Tomatenpflanzen mit einer wäßrigen Zoosporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Anschließend werden die Versuchspflanzen in einer Inkubationskammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20 °C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

Nach 5 Tagen wird der Phytophthora-Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden in den Befallsgrad und den Wirkungsgrad der Mittel,wie im Beispiel B beschrieben, umgerechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle E aufgeführt.

Tabelle E: Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Tomaten

Verbindung Nr.	Wirkstoffkonzen- tration in mg/l	Wirkungsgrad in Prozent
Zineb (bekannt)	100	57
	200	61 -
79	100	60
	200	77

Beispiel F

 $C \supset$

Pflanzenwachstumsregulations-Test

Gurkenpflanzen der Sorte "Eva" werden in Töpfen in Humuserde, welche ausreichend mit Nährstoffen versorgt ist, bis zu einer Wuchshöhe von 9 cm im Gewächshaus herangezogen. Pro Versuchsvariante werden 10 Pflanzen verwendet. Die Gurkenpflanzen werden mit Wirkstoffzubereitungen besprüht, die aus 1 Gewichtsteil Wirkstoffe, 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,25 Gewichtsteilen Alkylarylpolyglykolether hergestellt und mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration verdünnt werden.

Nach einer Wachstumszeit von 14 Tagen nach der Mittelapplikation werden an den behandelten Pflanzen und den unbehandelten Kontrollpflanzen Längenmessungen vorgenommen.

Die Ergebnisse gehen aus Tabelle F hervor.

Tabelle F: Wirkung auf das Längenwachstum von Gurkenpflanzen bei Blattbehandlung

Wirkstoffkonzentration: 1000 mg/l

Verbindung Nr	Pflanzenhöhe	
	in cm	relativ
unbehandelte Kontrolle	26,5	100
79	21,0	79,5

Patentansprüche

 N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäuremid-Salze der allgemeinen Formel I,

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

in der

R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 6 bis 20 C-Atomen,
R² geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden
Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis
20 C-Atomen, ein durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen,
Cyano oder Dialkylamino mit 2 bis 16 C-Atomen substituiertes
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,
ein gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit
3 bis 6 C-Atomen,

Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen,

Aryl, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6
C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryl-nieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Aryl, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, NHCOR', NHCONR'R', COOR', CONR'R', SO2R' und/oder SO2NR'R', wobei R' und R' unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 C-Atomen, Aryl oder Arylnieder-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen steht, substituiert sein kann,

Aryl-nieuer-alkyl mit 7 bis 12 C-Atomen, welches einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Acyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro und/oder Cyano substituiert sein kann,

- R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls ein- oder zweifach durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Halogen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring darstellt, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Heteroatome enthält, und
- x das Anion einer nicht phytotoxischen Säure bedeuten.
- 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ${\rm R}^3$ Wasserstoff und ${\rm R}^4$ Halogenphenyl bedeuten.
- 3. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholiniocarbonsäureamid-Salzen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholin der Formel II,

$$\begin{array}{c|c}
H_3C \\
N - R^1
\end{array}$$
(11)

in der R¹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel III,

$$X - R^2 - CO - N < R^3$$
(111)

in der \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 und \mathbb{R}^4 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und X für Halogen steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

 Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholiniocarbonsäureamid-Salzen der allgemeinen Formel 1 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 2,6-Dimethylmorpholinocarbonsäureamid der Formel IV,

0207431

$$R_3^{C}$$
 $N - R^2 - CO - N$
 R_4^{R}
(IV)

in der \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 und \mathbb{R}^4 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einer Verbindung der Formel V,

$$E^1 - X$$
 (v)

in der \mathbb{R}^1 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und X für Halogen steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- 5. Fungizide Mittel mit zusätzlicher pflanzenwachstumsregulierender Wirkung enthaltend mindestens ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salz der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch und inerte Zusatzstoffe.
- 6. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäure amid-Salz der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände einwirken läßt.
- 7. Verwendung von N-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinio-carbonsäureamid-Salz der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen und/oder zur Regulierung des Pflanzenwachstums.
- 8. N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäure-4-chloranilid-chlorid.
- 9. N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäure-3,5-dichlor-anilid-chlorid
- 10. N-iso-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholinio-essigsäure-3,5-dibrom-anilid-chlorid

No serve de la media de



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

ep 80 10 8000

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriftt Anspruch	1. 488 · 14" ("1") · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
D,Y	DE-A-2 915 250 (BASF) * Ansprüche; Seiten 19,20, Nr. 35 *	1,5	- 7 01 X 43 8- - 5 01 b 592 30
D,Y	DE-A-2 657 728 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche; Seite 33, Nr. 61; Seite 68, Nr. 221 *	1,3,5	
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 104, Nr. 17, 28. April 1986, Seite 547, Zusammenfassung Nr. 147137z, Columbus, Ohio, US; & DD-A-226 590 (KARL-MARX-UNIVERSITÄT LEIPZIG) 28-08-1985 * Zusammenfassung *	1,5	
			RECHERCISE FILE SACROTHERS STORY
	!		Y 01 N - 13 or 6 0 , h 502 or
	<u>-</u>		

von besonderer Bedeutung einer Gerinter von besonderer Bedeutung einer Gerinter von besonderer Bedeutung der einer Gerinter von besonderer Bedeutung derneben Guster von der Erfindung zugrunde liegende Theorem oder Gerinter von der Erfindung zugrunde liegende Theorem oder Gerinter von

FPA Form 1503 03 R2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeidung

ΕP 86 10 8627

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Categorie		nts mit Angabe, soweit erforderlich, geblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CI 4)
D,Y	DE-A-2 915 250 * Ansprüche; Se 35 *	(BASF) eiten 19,20, Nr.	1,5	C 07 D 265/30 A 01 N 43/84
D,Y	DE-A-2 657 728 * Ansprüche; Sei Seite 68, Nr. 22	te 33, Nr. 61;	1,3,5	
P,A	CHEMICAL ABSTRAC Nr. 17, 28. Apri 547, Zusammenfas 147137z, Columbu DD-A-226 590 (KARL-MARX-UNIVE 28-08-1985 * Zusammenfassun	l 1986, Seite sung Nr. s, Ohio, US; & RSITÄT LEIPZIG)	1,5	
	an or			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. C) 4:
				C 07 D 265/00 A 01 N 43/00
De	er vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentanspruche erstellt		
	DEN HAAG	Abschlußgatum des Recherche	CHO	ULY J.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
von besonderer Bedeutung allein betrachtet
von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
technologischer Hintergrund
nichtschriftliche Offenbarung
Zwischenliteratur
der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

PA Form 1503 03 82

- E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am ode nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden
- D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übere stimmendes Dokument